

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49069

(P2001-49069A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 29/04
B 32 B 27/28
C 08 L 75/04
77/00

識別記号
102

F I
C 08 L 29/04
B 32 B 27/28
C 08 L 75/04
77/00

データコード(参考)
S 4 F 1 0 0
1 0 2 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-228962

(22)出願日 平成11年8月13日(1999.8.13)

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72)発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市宝山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 豊住 政彦

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合
成化学工業株式会社水島事業所内

(72)発明者 増元 博樹

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合
成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物および積層体

(57)【要約】

【課題】 加熱延伸成形時の外観性、ガスバリア性、連
続成形性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも2種のエチレン-酢酸ビニル
共重合体ケン化物と低融点ナイロン、エチレン-酢酸ビ
ニル共重合体の部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンか
ら選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂を特定の配合
比率で含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)及び(B)を含有してなり、その配合重量比が(A)/(B)=90/10~10/90であり、且つ低融点ナイロン、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(C)を含有してなり、その配合重量比が[(A)+(B)]/(C)=95/5~50/50であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)及び(B)が下記の(1)式を満足することを特徴とする樹脂組成物。

$$|S_v(A) - S_v(B)| \geq 1 \quad \dots \quad (1)$$

[但し、 S_v はそれぞれのエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のケン化度(モル%)を表す。]

【請求項3】 請求項1または2記載の樹脂組成物を含有する層を少なくとも1層含むことを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)と特定の熱可塑性樹脂のブレンド物(樹脂組成物)および積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料に用いられており、かかるEVOHは、その機械的強度等の向上を目的として、加熱延伸処理されることも多く、延伸性能も重要な要求性能となってくる。

【0003】しかしながら、かかるEVOHは、ポリプロピレンやポリスチレン等の熱可塑性樹脂に比べて加熱延伸成形性に劣るため、かかる対策として、EVOHに可塑剤を添加する方法(特開昭53-88067号公報、特開昭59-20345号公報)やポリアミド系樹脂をブレンドする方法(特開昭52-141785号公報、特開昭58-36412号公報)などが提案されており、また一方では、二種類以上の組成の異なるEVOHからなる樹脂組成物を用いる方法(特開昭61-4752号公報、特開昭60-173038号公報、特開昭63-196645号公報、特開昭63-230757号公報、特開昭63-264656号公報、特開平2-261847号公報)も提案されている。更に二種類以上のEVOHとポリアミド系樹脂をブレンドする方法(特開昭58-129035号公報、特開平4-202549号公報、特開平6-23924号公報)も提案されており、本出願人もエチレン含有率の異なる二種のE

V0Hと末端調整ポリアミド系樹脂と脂肪族カルボン酸金属塩からなる樹脂組成物(特開平8-239528号公報、特開平8-259757号公報)を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のブレンド物を本発明者が詳細に検討したところ、上記の特開昭53-88067号公報や特開昭59-20345号公報の開示技術では、ガスバリア性が大幅に低下してしまい、また特開昭52-141785号公報、特開昭58-36412号公報、特開昭58-129035号公報、特開平6-23924号公報開示技術では、ロングラン溶融成形性が低下してしまい、更に特開昭61-4752号公報、特開昭60-173038号公報、特開昭63-196645号公報、特開昭63-230757号公報、特開昭63-264656号公報、特開平2-261847号公報の開示技術でも、加熱延伸成形性の向上はある程度認められるものの、組成や構造の異なるEVOHのブレンドであるためその相溶性は完全に均一なものではなく、押出条件や加熱延伸成形条件の振れによって影響を受けやすく、フィルムやカップ、トレイ、ボトル等を連続で延伸成形する場合、不良品の発生が避けられないと言う問題点を有しております、特開平4-202549号公報、特開平8-239528号公報、特開平8-259757号公報の開示技術でも、加熱延伸成形性の向上は更に認められるものの、同様に加熱延伸成形時の連続成形性の点においては更なる改善の余地があることが分かった。ゆえに加熱延伸成形時の外観性、ガスバリア性、連続成形性に優れた樹脂組成物が望まれるところである。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて銳意研究を重ねた結果、少なくとも2種のEVOH(A)及び(B)を含有してなり、その配合重量比が(A):(B)=90:10~10:90であり、且つ低融点ナイロン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(C)を含有してなり、その配合重量比が[(A)+(B)]:

(C)=95:5~50:50である樹脂組成物が、上記の目的を達成できることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明の樹脂組成物は、上記の如く少なくとも2種のEVOHと特定の熱可塑性樹脂を含有してなるもので、かかる少なくとも2種のEVOHについては、特に限定されることはないが、エチレン含有量が10~70モル%(更には20~60モル%、特には25~55モル%)、ケン化度が85モル%以上(更には90モル%以上、特には95モル%以上)のものが好ましく、該エチ

レン含有量が10モル%未満では高温時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に70モル%を越えると充分なガスバリア性が得られず、更にケン化度が85モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

【0007】また、該EVOHのメルトフローレート(MFR)(210°C、荷重2160g)は、0.1~100g/10分(更には0.5~50g/10分、特には1~30g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には、加熱延伸成形時の外観性やガスバリア性が低下することがあり好ましくない。

【0008】該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0009】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和单量体を共重合していくてもよく、かかる单量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリラミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリラミド、N,N-ジメチルアクリラミド、2-アクリラミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリラミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリラミド類、メタクリラミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリラミド、N,N-ジメチルメタクリラミド、2-メタクリラミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリラミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリラミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハログン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル-(3-アクリラミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0010】本発明の樹脂組成物においては、上記の如

く少なくとも2種のEVOHが、下記の(1)~(3)式の少なくとも1つを満足するとき、本発明の効果を顕著に発現できうる点で好ましく、かかる(1)~(3)式の条件を全て満足することが最も好ましく、次いで

(1)及び(2)式の条件を満足することが好ましく、次いで(1)及び(3)式、又は(2)及び(3)式の条件を満足することが好ましい。また、(1)、

(2)、(3)式の中では、(1)式を満足することが一番好ましく、次いで(2)式、その次に(3)式である。

【0011】また、(1)式において、更には|Sv(A)-Sv(B)|が1~15モル%であることが好ましく、特には2~10モル%であることが好ましい。また、(2)式においても、更には|Et(A)-Et(B)|が5~25モル%であることが好ましく、特には8~20モル%であることが好ましい。更に、(3)式においても、更にはMFR(B)/MFR(A)が4~20であることが好ましく、特には4~15であることが好ましい。

【0012】

$$|Sv(A)-Sv(B)| \geq 1 \quad \dots \quad (1)$$

$$|Et(A)-Et(B)| \geq 5 \quad \dots \quad (2)$$

$$4 \leq MFR(B)/MFR(A) \quad \dots \quad (3)$$

但し、SvはそれぞれのEVOHのケン化度(モル%)、EtはそれぞれのEVOHのエチレン含有量(モル%)、MFRはそれぞれのEVOHの210°C、2160g荷重でのメルトフローレート(g/10min)を表す。

【0013】尚、上記において、MFRの測定に当たっては、より具体的には、EVOHを市販(東洋精機社等)のメルトイデクサーを用いて、温度210°C、荷重2160gの条件でMFRを測定すれば良い。すなわち、JIS K7210「熱可塑性プラスチックの流れ試験方法」に準拠して、操作A法(手動切取り法)にて測定するものである。尚、樹脂組成物中に3種以上のEVOHが含有されるときは、その内の少なくとも2種が上記(1)~(3)式の少なくとも1つの条件を満足することが好まし。

【0014】また、上記のEVOH(A)及び(B)と共に含有される熱可塑性樹脂(C)は、低融点ナイロン、EVAの部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンから選ばれるもので、低融点ナイロンとしては、融点が160°C以下のポリアミド系樹脂であることが必要であり、融点が160°Cを越えるナイロン(ポリアミド系樹脂)を使用しても本発明の効果を得ることはできず、更に好ましくは80~145°C、特に好ましくは80~150°Cであり、具体的にかかるポリアミド系樹脂としては、ポリカブラミド(ナイロン6)、ポリ-ω-アミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ-ω-アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、

ポリラウリルラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン8、6)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン66/610)、エチレンアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6/66/610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等のうち、融点が160°C以下のものが挙げられる。

【0015】ここで融点とは、示差走査熱量計(DSC)を用いて、昇温速度10°C/minで測定される融解ピーク温度(°C)を表す。

【0016】融点を160°C以下とするための手法は特に限定されないが、工業的には上記のポリアミド系樹脂のうち、特定比率の共重合体を使用することが好ましく、該共重合体ナイロンとして具体的には、ナイロン6/12、ナイロン6/69、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/610/12、ナイロン6/66/610/11等やその芳香族アミン変性物が挙げられ、市販されている具体的な商品名としては、「アミランCM4000」、「アミランCM8000」、「アミランCM6541X3」、「アミランCM831」、「アミランCM833」(以上、東レ社製)、「エルバミド8061」、「エルバミド8062S」、「エルバミド8066」(以上、デュポンジャパン社製)、「グリロンCF6S」「グリロンCF62BS」「グリロンCA6E」「グリロンXE3381」(以上、エムスジャパン社製)などが挙げられる。

【0017】また、EVAの部分ケン化物とは、エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル成分が部分的にケン化されて水酸基となっているもので、本発明において

は、エチレン含有量が70~95モル%(更には80~92モル%)、酢酸ビニル成分のケン化度が20~98モル%(更には30~96モル%)のものが好適に用いられ、エチレン含有量が70モル%未満では樹脂組成物の熱安定性が不良となる傾向にあり、95モル%を超えるとEVOHとの相溶性が不良となる傾向にあり、酢酸ビニル成分のケン化度が20モル%未満ではEVOHとの相溶性が不良となる傾向にあり、98モル%を超えると加熱延伸成形時の連続成形性が不充分となることがある。

【0018】該EVAの部分ケン化物のメルトフローレート(MFR)(190°C、荷重2160g)は、0.5~100g/10分(更には1~50g/10分)が、EVOHとの相溶性に優れる点で好ましい。

【0019】かかるEVAの部分ケン化物としては、さらに、EVOHとの相溶性を向上させるために、不飽和カルボン酸またはその無水物を付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性体であってもよく、かかる不飽和カルボン酸又はその無水物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸や、スマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸やその無水物、ハーフエステル等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好適に用いられる。市販されている具体的な商品名としては、「デュミラン」(武田薬品工業社製)、「メルセンH」(東ソー社製)などが挙げられる。

【0020】更に熱可塑性ポリウレタンとしては、通常、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とをウレタン反応させることにより得られるものであり、ウレタン原料のうち、ポリエステルポリオール(縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネットポリオール等)、ポリエーテルポリオールなどが用いられる。

【0021】このうち縮合系ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、ピメリジン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸又はその低級アルキルエステルと、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカメチレンジグリコール等の側鎖を有しない脂肪族ジオールや、1,2-プロピレンジグリコール、1,3-ブタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の側鎖を有する脂肪族ジオールとを反応させたものなどが挙げられる。

【0022】ラクトン系ポリエステルポリオールとしては、 β -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチル- ϵ -カプロ

ラクトン、ジメチル- ϵ -カプロラクトン、トリメチル- ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を、短鎖のポリオール等のヒドロキシ化合物と共に反応させたものなどが挙げられる。

【0023】ポリカーボネートポリオールとしては、短鎖のポリオール等のヒドロキシ化合物と、ジアリルカーボネート、ジアルキルカーボネート又はエチレンカーボネートからエステル交換反応によって得られたものが使用される。例えば、ポリー-1, 6-ヘキサメチレンカーボネート、ポリー-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシヘキシル)プロパンカーボネートなどが工業的に生産されており入手しやすい。ポリカーボネートポリオールを得る別の方法としては、いわゆるホスゲン法(又は溶剤法)によることができる。

【0024】次にポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンジコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリンベースポリアルキレンエーテルグリコール等が挙げられる。上記のほか、公知の各種のポリウレタン用ポリオールを使用することもできる。

【0025】ウレタン原料のうちポリイソシアネートとしては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネートや、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、m-又はp-フェニレンジイソシアネート、クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、多価アルコールとポリイソシアネートとのアダクトなどが用いられる。

【0026】ウレタン化反応に際しては、多価アルコール、多価アミン等の鎖延長剤を使用することもできる。市販されている具体的な商品名としては、「パンデックス」(大日本インキ化学工業社製)、「クラミロン」(クラレ社製)、「ミラクトラン」(日本ミラクトラン社製)などが挙げられる。

【0027】本発明において熱可塑性樹脂(C)としては、種類、構造、組成、分子量(MFR)などの異なる低融点ナイロン、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンから選ばれる熱可塑性樹脂を併せて2種類以上用いることもできる。

【0028】本発明の樹脂組成物は、EVOH(A)、

(B)と熱可塑性樹脂(C)からなるものであり、ブレンドするそれぞれの配合量については、(A)/(B)の配合重量比は90/10~10/90(更には85/15~15/85)とすることが必要であり、かかる重量比が90/10を越えるときや逆に10/90未満のときは加熱延伸成形時の連続成形性が不充分となり本発明の目的を達成することができない。尚、樹脂組成物中に3種類以上のEVOHが含有されるときは、その内の少なくとも2種が上記配合重量比を満足することが必要である。また、(C)の量は、(A)と(B)の合計量(A+B)との関係において、(A+B)/(C)の配合重量比を95/5~50/50(更には90/10~60/40)とすることが必要であり、かかる重量比が95/5を越えるときは、加熱延伸成形時の成形物の外観性が劣ることにあり、逆に50/50未満のときは、加熱延伸成形時の成形物のガスバリア性が不充分となり本発明の目的を達成することができない。尚、樹脂組成物中に2種類以上の熱可塑性樹脂(C)が含有されるときは、その総計が上記配合重量比を満足することが必要である。

【0029】また、ブレンド方法としては、特に限定されないが、混合の均一性の点からは溶融状態で混練することが好ましく、その手段としては、例えば、ニードルーダー、押出機、ミキシングロール、バンパリーミキサー、プラストミルなどの公知の混練装置を使用して行うことができるが、通常は単軸又は二軸の押出機を用いることが工業上好ましく、また、必要に応じて、ベント吸引装置、ギヤポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物(熱分解低分子量物等)を除去するために、押出機に1個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0030】また、供給方法についても特に限定されず、イ) EVOH(A)及び(B)を押出機に供給する前に予めブレンドしておくから熱可塑性樹脂(C)とドライブレンドして一括して押出機に供給する方法、ロ) EVOH(A)及び(B)と熱可塑性樹脂(C)をドライブレンドして一括して押出機に供給する方法、ハ) (A)、(B)、(C)のうち1種以上の樹脂を押出機に供給して溶融させたところに固体状の他の樹脂を供給する方法(ソリッドサイドフィード法)、ニ)

(A)、(B)、(C)のうち1種以上の樹脂を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の他の樹脂を供給する方法(メルトサイドフィード法)等を挙げることができ、更にイ)の方法においてEVOH(A)及び(B)を予めブレンドしておくには、各EVOHを水-アルコールやジメチルスルフォキサイド等の溶剤に溶解して溶液状態で混合する方法、各EVOHのケン化前の

エチレン-酢酸ビニル系共重合体をメタノール等のアルコール溶媒に溶解した状態で混合して同時にケン化する方法、各EVOHを溶融混合する方法などが挙げられるが、中でも、口) の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で工業上実用的である。

【0031】本発明においては、かかる樹脂組成物中に酢酸、ホウ酸、リン酸等の酸類やそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩を含有させることも、樹脂組成物の熱安定性、ロングラン成形性、積層体としたときの接着性樹脂との層間接着性、加熱延伸成形性等が向上する点で好ましく、特にホウ酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩がその効果に優れる点で好ましく用いられる。

【0032】ホウ酸の含有量としては、樹脂組成物に対してホウ素換算で10～10000 ppm(更には20～2000 ppm、特には50～1000 ppm)とすることが好ましく、かかるホウ素の含有量が10 ppm未満ではその含有効果が充分得られないことがあり、逆に10000 ppmを越えると得られる成形物の外観が悪化して好ましくない。

【0033】また、かかる金属塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、ホウ酸、リン酸等の無機酸の金属塩が挙げられ、好適には酢酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。また、該金属塩の含有量としては、樹脂組成物に対して金属換算で5～1000 ppm(更には10～500 ppm、特には20～300 ppm)とすることが好ましく、かかる含有量が5 ppm未満ではその含有効果が充分得られないことがあり、逆に1000 ppmを越えると得られる成形物の外観が悪化して好ましくない。尚、樹脂組成物中に2種以上のアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の塩が含有される場合は、その総計が上記の含有量の範囲にあることが好ましい。

【0034】樹脂組成物中に酸類やその金属塩を含有させる方法については、特に限定されず、予め1種以上のEVOHに含有させておいたり、各EVOHと熱可塑性樹脂(C)のブレンド時に同時に含有させたり、各EVOHと熱可塑性樹脂(C)のブレンド後の樹脂組成物に含有させたり、これら的方法を組み合わせたりすることができる。本発明の効果をより顕著に得るために、予め1種以上のEVOHに含有させておく方法が、酸類やその金属塩の分散性に優れる点で好ましい。

【0035】予め1種以上のEVOHに含有させておく方法としては、ア) 含水率20～80重量%のEVOHの多孔性析出物を、酸類やその金属塩の水溶液と接触させて、酸類やその金属塩を含有させてから乾燥する方法、イ) EVOHの均一溶液(水/アルコール溶液等)に酸類やその金属塩を含有させた後、凝固液中にストラ

ンド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、更に乾燥処理をする方法、ウ) EVOHと酸類やその金属塩を一括して混合してから押出機等で溶融混練する方法、エ) EVOHの製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を酢酸等の酸類で中和して、残存する酢酸等の酸類や副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩の量を水洗処理により調整したりする方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、酸類やその金属塩の分散性に優れるア)、イ) またはエ) の方法が好ましい。

【0036】かくして本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、かかる樹脂組成物に、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500～10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコールなど)、酸素吸収剤(例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト、テトラエチレンペントミンコバルト、コバルト-シップ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン-コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体(例: MXDナイロンとコバルトの組合せ)、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例: ポリプロピレンとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不饱和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例: ポリブタジエンとコバルトの組合せ)、光酸化崩壊性樹脂(例: ポリケトン)、アントラキノン重合体(例: ポリビニルアントラキノン)等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(ベンゾフェノン等)や過酸化物補足剤(市販の酸化防止剤等)や消臭剤(活性炭等)を添加したものなど)、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帶電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、充填材(例えば無機フィラー等)、他樹脂(例えばポリオレフィン、ポリアミ

ド等)等を配合しても良い。

【0037】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、加熱延伸成形時の外観性、ガスバリア性、連続成形性に優れ、勿論単層として各種用途に用いることは可能であるが、積層体としても有用で、特に該樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる積層体として用いることが好ましく、耐水性、機械的特性、ヒートシール性等が付与された実用に適した積層体が得られる。

【0038】該積層体は、本発明の樹脂組成物を用いているため、加熱延伸成形時の外観性、ガスバリア性、連続成形性に非常に優れた効果を示すものである。以下にかかる積層体について説明する。

【0039】該積層体を製造するに当たっては、本発明の樹脂組成物の片面又は両面に、他の基材(熱可塑性樹脂等)を積層するのであるが、積層方法としては、例えば本発明の樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に該樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、該樹脂組成物と他の基材とを共押出する方法、本発明の樹脂組成物

(層)と他の基材(層)とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。上記の溶融押し出し時の溶融成形温度は、150~300℃の範囲から選ぶことが多い。

【0040】かかる他の基材としては、熱可塑性樹脂が有用で、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテノン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂(共重合ポリアミドも含む)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、更には他のEVOH等が挙げられるが、積層体の物性(特に強度)等の実用性の点から、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)が好

ましく用いられる。

【0041】更に、本発明の樹脂組成物のフィルムやシート等の成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、かかる基材としては、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿状、木質等)が使用可能である。

【0042】積層体の層構成は、本発明の樹脂組成物の層をa(a₁、a₂、...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb(b₁、b₂、...)とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/a/b₂等任意の組み合わせが可能であり、更には、少なくとも樹脂組成物と熱可塑性樹脂の混合物からなるリグラインド層をRとするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。尚、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することもでき、延伸性に優れた積層体が得られる点で好ましく、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(上述の広義のポリオレフィン系樹脂)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られたカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、熱可塑性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001~3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、本発明の樹脂組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることによ

り、接着性が向上することがあり有用である。

【0043】積層体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は5~500μm(更には10~200μm)、b層は10~5000μm(更には30~1000μm)、接着性樹脂層は5~400μm(更には10~150μm)程度の範囲から選択される。

【0044】該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、前述のように、本発明の樹脂組成物は加熱延伸成形時の外観性、ガスバリア性、連続成形性に優れているので、更に該積層体の物性を改善するためには加熱延伸処理を施すことも好ましい。ここで加熱延伸処理とは、熱的に均一に加熱されたフィルム、シート、パリソン状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラや偏肉、デラミ等の生じない、ガスバリア性に優れた延伸成形物が得られる。

【0045】延伸方法としては、ロール延伸法、テンターレ延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60~170℃、好ましくは80~160℃程度の範囲から選ばれる。

【0046】延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80~170℃、好ましくは100~160℃で2~600秒間程度熱処理を行う。

【0047】また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50~130℃、好ましくは70~120℃で、2~300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

【0048】かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0049】上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は食品、飲料、医薬品、化粧品、工業薬品、洗

剤、農薬、燃料等各種の包装材料として有用である。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0051】EVOHおよび低融点ナイロンの融点の測定については、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製、「DSC-7」)を用いて昇温速度10℃/minで測定することにより行った。また、EVOH中のホウ酸含有量の測定については、EVOHをアルカリ溶融してICP発光分光分析法によりホウ素を定量することにより行った。更に、アルカリ(土類)金属含有量の測定については、EVOHを灰化後、塩酸水溶液に溶解して原子吸光分析法によりアルカリ(土類)金属を定量することにより行った。

【0052】以下のEVOH及び熱可塑性樹脂を用意した。但し、各EVOH中の種々の金属塩に関しては、EVOHの含水多孔性析出物を金属塩含有の水溶液と接触させて、金属塩を含有させてから乾燥することにより含有させた。

【0053】

EVOH-1: エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR 3.5g/10分、Tm 183℃、酢酸ナトリウム含有量535ppm(Naとして150ppm含有)

EVOH-2: エチレン含有量49モル%、ケン化度97.0モル%、MFR 30g/10分、Tm 142℃、酢酸ナトリウム含有量355ppm(Naとして100ppm含有)

EVOH-3: エチレン含有量34モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.0g/10分、Tm 181℃、リン酸二水素カルシウム含有量175ppm(Caとして30ppm含有)

EVOH-4: エチレン含有量44モル%、ケン化度96.1モル%、MFR 15g/10分、Tm 149℃、酢酸マグネシウム含有量120ppm(Mgとして20ppm含有)

EVOH-5: エチレン含有量29モル%、ケン化度99.4モル%、MFR 3.0g/10分、Tm 188℃、ホウ酸含有量450ppm(Bとして80ppm含有)

EVOH-6: エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5モル%、MFR 12g/10分、Tm 164℃、酢酸カルシウム含有量160ppm(Caとして40ppm含有)

EVOH-7: エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 4.0g/10分、Tm 173℃、ホウ酸含有量675ppm(Bとして120ppm含有)

EVOH-8: エチレン含有量32モル%、ケン化度9

9.5モル%、MFR 20g/10分、Tm 183°C、酢酸ナトリウム含有量285ppm (Naとして80ppm含有)

【0054】

低融点ナイロン-1: 東レ社製「アミランCM8000」、ナイロン6/66/610/12の共重合体、密度1.12g/cm³、融点128°C

低融点ナイロン-2: エムスジャパン社製「グリロンCF6S」、ナイロン6/12の共重合体、密度1.05g/cm³、融点133°C

低融点ナイロン-3: エムスジャパン社製「グリロンCA6E」、ナイロン6/12共重合体、密度1.06g/cm³、融点124°C

【0055】

EVAの部分ケン化物-1: 東ソー社製「メルセンH6410M」、エチレン含有量89モル%、ケン化度40モル%、MFR 16g/10分(190°C、2160g荷重)

EVAの部分ケン化物-2: 東ソー社製「メルセンH6810」、エチレン含有量89モル%、ケン化度80モル%、MFR 18g/10分(190°C、2160g荷重)

EVAの部分ケン化物-3: 武田薬品工業社製「デュミランC-1570」、エチレン含有量86モル%、ケン

化度70モル%、MFR 20g/10分(190°C、2160g荷重)、不飽和カルボン酸変性物

熱可塑性ポリウレタン-1: 大日本インキ化学工業社製「パンデックスT-1180」、ポリエステル系ポリウレタン、密度1.19g/cm³

熱可塑性ポリウレタン-2: 大日本インキ化学工業社製「パンデックスT-2185」、ラクトン系ポリウレタン、密度1.17g/cm³

【0056】実施例1

上記のEVOH-1(A)、EVOH-2(B)及び低融点ナイロン-1(C)を用いて、重量配合比(A)/(B)/(C)=75/15/10となるように混合してから、ストランドダイを備えた二軸押出機に供給し、以下の条件で溶融押出を行い、得られたストランドをペレタイザーで切断して、目的とする樹脂組成物(ペレット状)を得た。

【0057】尚、上記の(A)、(B)において、|Sv(A)-Sv(B)|=|99.5-97.0|=2.5、|Et(A)-Et(B)|=|32-49|=17、MFR(B)/MFR(A)=30/3.5=8.6で、本文中の(1)～(3)式を全て満足するものであった。

【0058】

[二軸押出機による溶融ペレット化条件]

スクリュ内径	30mm (L/D=4.2)
スクリュ形状	圧縮部に150mmのニーディングディスクを有する
スクリーンメッシュ	90/120/90mesh
スクリュ回転数	150 rpm
ベント孔	減圧吸引を実施 /
ホッパー内	窒素ガスを供給して置換
押出温度	C1: 180°C D: 220°C C2: 200°C C3: 220°C C4: 220°C C5: 220°C C6: 220°C C7: 220°C

上記で得られた樹脂組成物を用いて以下の方法で多層構造体の製造(加熱延伸成形)を行って、外観性、ガスバリア性、連続成形性の評価を行った。

【0059】[多層構造体の製造] 上記で得られた樹脂組成物をフィードブロック3種5層の多層Tダイを備えた多層押出装置に供給して、ポリスチレン(エーアンドエムスチレン社製『ダイアレックス HT516』)層/接着樹脂(三菱化学社製『モディックAP F502』)層/樹脂組成物層/接着樹脂層(同左)/ポリスチレン層(同左)の層構成(厚み450/90/120/90/450μm)の多層シートを得て、次にプラグアシスト型真空圧空成形機(浅野研究所製)にて、ヒー

ター温度が500°Cで加熱時間28secでカップ(上面65mmΦ、底面60mmΦ、深さ55m)の加熱延伸成形加工を行って多層構造体を作製した。

【0060】かかる多層構造体について、外観性、ガスバリア性、連続成形性を下記の如く評価した。

(外観性) 上記で得られたカップを、光学顕微鏡で観察して下記の基準により評価した。

○ --- 微小なクラックやピンホール、局部的な偏肉は全く認められない

△ --- カップの側面部に微小なクラックやピンホール或いは局部的な偏肉が若干認められる

× --- カップの側面部に微小なクラックやピンホ

ール及び局部的な偏肉が著しく認められる

【0061】(ガスバリア性) 上記で得られたカップの上面をアルミ金属板で密封して酸素透過度を測定(モダンコントロール社製「OXTRAN 10/50」を用いて23°C、50%RH条件)した。

【0062】(連続成形性) 上記の延伸成形加工を連続して2時間行って、120個のカップを得、以下のように評価した。

◎ --- 120個とも上記外観性の評価が○である
○ --- 117~119個が上記の外観性の評価が○である

△ --- 111~116個が上記の外観性の評価が○である

× --- 110個以下が上記の外観性の評価が○である

【0063】実施例2~10、比較例1~4

表1及び2に示す如くEVOHを用いて実施例1に準じて樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表3に示す。

【0064】

【表1】

	EVOH (A)				EVOH (B)			
	Et	Sv	MFR	使用EVOH	Et	Sv	MFR	使用EVOH
実施例1	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	49	97.0	30 (EVOH-2)		
" 2	34	99.6	3.0 (EVOH-3)	44	96.1	15 (EVOH-4)		
" 3	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	44	96.1	15 (EVOH-4)		
" 4	34	99.6	3.0 (EVOH-3)	44	96.1	15 (EVOH-4)		
" 5	34	99.6	3.0 (EVOH-3)	44	99.5	12 (EVOH-6)		
" 6	29	99.4	3.0 (EVOH-5)	44	96.1	15 (EVOH-4)		
" 7	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	49	97.0	30 (EVOH-2)		
" 8	38	99.6	4.0 (EVOH-7)	44	96.1	15 (EVOH-4)		
" 9	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	32	99.5	20 (EVOH-8)		
" 10	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	38	99.6	4.0 (EVOH-7)		
比較例1	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	32	99.5	5.5 (EVOH-2)		
" 2	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	32	99.5	5.5 (EVOH-2)		
" 3	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	32	99.5	5.5 (EVOH-2)		
" 4	32	99.5	3.5 (EVOH-1)	32	99.5	5.5 (EVOH-2)		

【0065】

【表2】

	熱可塑性樹脂 (C)	配合比
		A/B/C
実施例1	低融点ナイロン-1	75/15/10
" 2	低融点ナイロン-2	80/10/10
" 3	低融点ナイロン-3	70/10/20
" 4	EVAの部分ケン化物-1	75/15/10
" 5	EVAの部分ケン化物-2	65/25/10
" 6	EVAの部分ケン化物-3	60/25/15
" 7	熱可塑性ポリウレタン-1	70/20/10
" 8	熱可塑性ポリウレタン-2	50/40/10
" 9	低融点ナイロン-2	35/35/30
" 10	低融点ナイロン-3	45/30/25
比較例1	低融点ナイロン-1	85/5/10
" 2	低融点ナイロン-1	5/85/10
" 3	低融点ナイロン-1	83/15/2
" 4	低融点ナイロン-1	35/5/60

尚、上記表1及び2における略号は以下の通りである。

【0066】Et : エチレン含有量(モル%)

Sv : ケン化度(モル%)

MFR : メルトフローレイト(g/10分)

配合比: 重量部比

【0067】

【表3】

	外観性	ガスバリア性	連続成形性
実施例1	○	0.37	◎
" 2	○	0.37	◎
" 3	○	0.39	◎
" 4	○	0.41	◎
" 5	○	0.46	○
" 6	○	0.42	◎
" 7	○	0.41	◎
" 8	○	0.62	◎
" 9	○	0.40	○
" 10	○	0.43	○
比較例1	△	0.34	×
" 2	○	8.2	△
" 3	○	0.33	×
" 4	△	60	△

注) ガスバリア性の単位は、cc/m² day atm

【0068】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、少なくとも2種のEVOHと特定の熱可塑性樹脂を特定の配合比率でブレンドしているため、加熱延伸成形時の外観性、ガスバ

リア性、連続成形性に優れ、各種包装用途（食品、飲料、化粧品、医薬品、工業薬品、農薬、溶剤、燃料等）

の包装材料として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月4日(2000.7.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、上記のEVOH (A) 及び (B) と共に含有される熱可塑性樹脂 (C) は、低融点ナイロン、EVAの部分ケン化物、熱可塑性ポリウレタンから選ばれるもので、低融点ナイロンとしては、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂であることが必要であり、融点が160℃を越えるナイロン（ポリアミド系樹脂）を使用しても本発明の効果を得ることはできず、更に好ましくは80～150℃、特に好ましくは80～145℃であり、具体的にかかるポリアミド系樹脂としては、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドeka

ミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン8、6）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6/12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6/9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6/66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12/66）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26/66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66/610）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6/66/610）、ポリヘキサメチレンイソタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソタルアミド／テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等のうち、融点が160℃以下のものが挙げられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK12B AK12C AK48A AK51A
 AK69A AL05A BA01 BA03
 BA06·BA10B BA10C CB00
 EH17 EJ37 GB01 GB23 GB66
 JA04A JB16A JD02 JL02
 4J002 BB22W BB22X BB22Y BE03W
 BE03X CL01Y CL03Y CL05Y
 GF00 GG01 GG02